CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

Publication number: JP8192051
Publication date: 1996-07-30

Inventor: KIMURA MAREO; KAWAI YUZO; YOKOTA KOJI;

TAKAHASHI NAOKI; TANAKA TOSHIYUKI; MIYOSHI NAOTO; SUZUKI HIROMASA; OGAWA OSAMU

Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV; TOYOTA MOTOR

CORP

Classification:

- International: B01D53/86; B01D53/94; B01J23/56; B01J23/58;

B01J23/63; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/54; (IPC1-

7): B01J23/58; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/63

- european:

Application number: JP19950004396 19950113 Priority number(s): JP19950004396 19950113

Report a data error here

Abstract of JP8192051

PURPOSE: To make a carrier less liable to adsorb SOx by improvement and to prevent the poisoning of an NOx occluding material by sulfur. CONSTITUTION: This catalyst consists of a carrier made of Ti-Zr double oxides, an NOx occluding material selected from among alkali metals, alkaline earth metals and rare earth elements and carried on the carrier and a catalytic noble metal carried on the carrier. Since the heat resistance and acidity of the carrier is improved by the Ti-Zr double oxides, the SOx adsorption of the carrier is reduced, the poisoning of the NOx occluding material by sulfur is prevented and this catalyst is excellent in durability of NOx removing performance.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-192051

(43)公開日 平成8年(1996)7月30日

(51) Int.Cl.6

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

B 0 1 J 23/58

ZAB A

B 0 1 D 53/86

ZAB

53/94

B 0 1 D 53/36

ZAB A

102 A

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

(22)出願日

特願平7-4396

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

平成7年(1995)1月13日

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

地の1

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 木村 希夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57)【要約】

(修正有)

【目的】担体を改良してSO、を吸着しにくくすること で、NO、吸蔵材の硫黄被毒を防止する。

【構成】チタン(Ti)とジルコニウム(Zr)の複合 酸化物よりなる担体と、アルカリ金属、アルカリ土類金 属及び希土類元素の中から選ばれ担体に担持されたNO r 吸蔵材と、担体に担持された触媒貴金属と、からなる 排ガス浄化用触媒。

【効果】Ti-Zr複合担体とすることにより耐熱性と 酸性度が向上するので、担体のSO」の吸着作用が低下 してNO、吸蔵材の硫黄被毒が防止され、NO、浄化性 能の耐久性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン(Ti)とジルコニウム(Zr) の複合酸化物よりなる担体と、

アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中か ら選ばれ該担体に担持されたNO、吸蔵材と、

該担体に担持された触媒費金属と、からなることを特徴 とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 チタン(T1)とジルコニウム(Zr) 及びイットリウム(Y)の複合酸化物よりなる担体と、 アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中か 10 浄化性能に優れている。 ら選ばれ該担体に担持されたNO、吸蔵材と、

該担体に担持された触媒貴金属と、からなることを特徴 とする排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、自動車などの内燃機関 から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒に関 し、さらに詳しくは、酸素過剰の排ガス、すなわち排ガ ス中に含まれる一酸化炭素 (CO)、水素 (H2) 及び 炭化水素 (HC) 等の還元性成分を完全に酸化するのに 20 必要な酸素量より過剰の酸素を含む排ガス中の、窒素酸 化物(NO。)を効率良く還元浄化できる排ガス浄化用 触媒に関する。

[0002]

【従来の技術】従来より、自動車の排ガス浄化用触媒と して、CO及びHCの酸化とNO。の還元とを同時に行 って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。この ような三元触媒としては、例えばコーディエライトなど からなる耐熱性基材にケーアルミナからなる多孔質担体 層を形成し、その多孔質担体層に白金(Pt)、ロジウ 30 ム(Rh)などの触媒貴金属を担持させたものが広く知 られている。また、酸素吸蔵能をもつセリア(セリウム 酸化物)を併用し、低温活性を高めた三元触媒も知られ ている。

【0003】一方、近年、地球環境保護の観点から、自 動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭 素(CO₂)が問題とされ、その解決策として酸素過剰 雰囲気において希薄燃焼させるいわゆるリーンパーンが 有望視されている。このリーンパーンにおいては、燃費 が向上するために燃料の使用が低減され、その燃焼排ガ 40 スであるCO2の発生を抑制することができる。

【0004】これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が 理論空燃比 (ストイキ) において排ガス中のCO、H C, NO: を同時に酸化・還元し、浄化するものであっ て、前記三元触媒はリーンパーン時の排ガスの酸素過剰 雰囲気下においてはNO。の還元除去に対しては充分な 浄化性能を示さない。このため、酸素過剰雰囲気下にお いてもNO、を浄化しうる触媒及び浄化システムの開発 が望まれている。

【0005】そこで本願出願人は、先にアルカリ土類金 50

属とP t をアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス 浄化用触媒(特開平5-317652号公報)や、ラン タンとP t を多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒 (特開平5-168860号公報)を提案している。こ れらの排ガス浄化用触媒によれば、リーン側ではNO がアルカリ土類金属の酸化物やランタンの酸化物(NO x 吸蔵材) に吸蔵され、それがストイキ又はリッチ側の 過渡域において発生するHCやCOなどの還元性成分と 反応して浄化されるため、リーン側においてもNO。の

[0006]

【発明が解決しようとする課題】ところで排ガス中に は、燃料中に含まれる硫黄(S)が燃焼して生成したS O. が含まれている。このSO. は、リーン側で触媒金 属により酸化され、また水蒸気との反応も加わって、亜 硫酸イオンや硫酸イオンが生成する。そしてこれらがN OI吸蔵材と反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成すると、 NO、吸蔵材によるNO、吸蔵作用が損なわれ浄化性能 が低下するという硫黄被毒が生じることが明らかとなっ

【0007】そして従来の排ガス浄化用触媒では、吸着 作用に優れた活性アルミナを担体として使用している が、活性アルミナ担体はSO」をも吸着し易いという性 質があることから、上記硫黄被毒が促進されるという現 象もあった。本発明はこのような事情に鑑みてなされた ものであり、担体を改良してSOxを吸着しにくくする ことで、NO. 吸蔵材の硫黄被毒を防止することを目的 とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発 明の排ガス浄化用触媒は、チタン(Ti)とジルコニウ ム(Zr)の複合酸化物よりなる担体と、アルカリ金 属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれ担 体に担持されたNO、吸蔵材と、担体に担持された触媒 貴金属と、からなることを特徴とする。

【0009】また第2発明の排ガス浄化用触媒は、チタ ン (Ti) とジルコニウム (Zr) 及びイットリウム (Y) の複合酸化物よりなる担体と、アルカリ金属、ア ルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれ担体に担 持されたNO、吸蔵材と、担体に担持された触媒貴金属 と、からなることを特徴とする。

[0010]

【作用】第1発明の排ガス浄化用触媒では、担体がTi - Z r 複合酸化物から構成されている。チタン (Ti) とジルコニウム(Zr)の複合酸化物よりなる担体は、 アルミナに比べて硫酸イオンや亜硫酸イオンを吸着しに くく、また吸着した硫酸イオンや亜硫酸イオンにより生 成したNOx吸蔵材の硫酸塩や亜硫酸塩は低温で容易に 分解する。

【0011】したがって担持されているNO、吸蔵材と

硫酸イオンや亜硫酸イオンが接触する確率が低下し、またNOr、吸蔵材の硫黄被毒が防止される一方、NOr、吸蔵材とNOr、とが接触する確率が増大する。これによりNOr、浄化能が向上する。また、SOr、とNOr、吸蔵材とが反応して複合酸化物を生成するのが防止されるので、その複合酸化物によりNOr、吸蔵材のNOr、吸蔵作用が損なわれるのが防止され、耐久性が向上する。

【0012】さらに、担体をTi-Zr複合酸化物とすることにより複合安定化の効果が得られ、耐熱性と酸性度が向上する。したがって触媒性能の向上と、SO。吸 10 着作用の低下による硫黄被毒の防止の両立に効果的である。そして第2発明のように、担体にイットリウム(Y)をさらに複合化することにより、アナターゼ型TiO2からルチル型TiO2への転移が抑制され、担体比表面積の低下が抑えられるため耐熱性が一層向上する。

[0013]

【実施例】

[発明の具体例] 担体を構成するTiとZrの比率は特に制限されないが、Zr/(Ti+Zr)で示されるZ 20 r のモル分率が0. $2\sim0$. 5 の範囲とするのがよい。モル分率がこの範囲を外れると、担体の比表面積が減少したり、酸性度(酸点の数)の向上が期待できず、その結果Ti-Zr複合担体とした効果が低下するという問題がある。

【0014】担体は、モノリス担体基材、メタル担体基材あるいはペレット基材表面に担持層として被覆形成することができる。また担体自体からモノリス担体基材やペレット担体基材を形成してもよい。担体に担持されたNO、吸蔵材としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種が用いられる。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムが挙げられる。また、アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、パリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムが挙げられる。また希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジムなどが例示される。

【0015】NO、吸蔵材の含有量は、担体100gに対して0.05~1.0モルの範囲が望ましい。含有量が0.05モルより少ないとNO、吸蔵能力が小さくNO、浄化性能が低下し、1.0モルを超えて含有しても、NO、吸蔵能力が飽和すると同時にHCのエミッションが増加するなどの不具合が生じる。触媒貴金属としては、Pt、Rh、Pd、AuおよびAgの1種又は複数種を用いることができ、Ptが特に望ましい。その担持量は、いずれの貴金属でも、担体100gに対して0.2~40gが好ましく、1~20gが特に好ましい。触媒全体の体積1リットル当たりに換算すれば、

0. 1~20gが好ましく、0. 5~10gが特に好ま 50

しい。触媒貴金属の担持量をこれ以上増加させても活性 は向上せず、その有効利用が図れない。また触媒貴金属 の担持量がこれより少ないと、実用上十分な活性が得ら れない。

【0016】なお、NO:吸蔵材及び触媒費金属を担体 に担持させるには、その塩化物や硝酸塩等を用いて、含 浸法、噴霧法、スラリー混合法などを利用して従来と同 様に担持させることができる。

〔実施例〕以下、実施例により具体的に説明する。

【0017】(実施例1) チタニア(TiO2) ゾルとジルコニア(ZrO2) ゾルを、モル分率Zr/(Ti+Zr)=0.2となるように混合し、攪拌した後80℃で乾燥し500℃で5時間焼成して、Zr-Ti複合酸化物からなる担体粉末を調製した。この担体粉末の所定量を、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液中に浸漬し、5時間攪拌した後に蒸発乾固させ、大気中にて300℃で3時間焼成して白金(Pt)を担持させた。Ptの担持量は、担体100g(1L相当)に対してPtが2gである。

【0018】次に、Ptが担持された担体粉末を、所定 濃度の酢酸パリウム水溶液中に浸漬し、5時間攪拌した 後に蒸発乾固させ、大気中にて300℃で3時間焼成し てNO、吸蔵材としてのパリウム(Ba)を担持させ た。Baの担持量は、担体100g(1L相当)に対し てBaが0.3molである。最後に、PtとBaが担 持された担体粉末を水素気流中にて500℃で3時間処 理し、実施例1の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

 $\{0\ 0\ 1\ 9\}$ (実施例2) $T\ i\ O_2$ ゾルと $Z\ r\ O_2$ ゾルを、モル分率 $Z\ r\ /$ ($T\ i\ +\ Z\ r$) =0. 5となるように混合して担体粉末を調製したこと以外は実施例1と同様にして、実施例2の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

(実施例3) TiO_2 ゾルと ZrO_2 ゾルを、モル分率 Zr/(Ti+Zr)=0. 8となるように混合して担体粉末を調製したこと以外は実施例1と同様にして、実施例3の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

【0020】(実施例4) TiO_2 ゾルと ZrO_2 ゾル 及び硝酸イットリウムを、モル分率Zr / (Ti+Zr)=0. 2、イットリウム (Y) が10モル%となるように混合して担体粉末を調製したこと以外は実施例1と同様にして、実施例4の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

[0022] (実施例6) TiO2 ゾルとZrO2 ゾル 及び硝酸イットリウムを、モル分率Zr/(Ti+Z

r) = 0.8、イットリウム (Y) が10 モル%となる ように混合して担体粉末を調製したこと以外は実施例1 と同様にして、実施例6の排ガス浄化用触媒粉末を調製 した。

【0023】 (実施例7) 四塩化チタンと硝酸ジルコニ ル及び硝酸イットリウムを、モル分率2ェ/(Ti+2 r) = 0.2、イットリウム (Y) が10モル%となる ように攪拌混合し、中和剤として尿素及び炭酸アンモニ ウムを用いて、共沈法により沈澱を得た。この沈澱を洗 浄し、80℃で乾燥し500℃で5時間焼成して、Zr 10 -Ti複合酸化物からなる担体粉末を調製した。

【0024】そして実施例1と同様にしてPtとBaを 担持し、実施例7の排ガス浄化用触媒を調製した。

(実施例8)四塩化チタンと硝酸ジルコニル及び硝酸イ ットリウムを、モル分率Zr/(Ti+Zr)=0. 5、イットリウム (Y) が10モル%となるように攪拌 混合し、中和剤として尿素及び炭酸アンモニウムを用い て、共沈法により沈澱を得た。この沈澱を洗浄し、80 ℃で乾燥し500℃で5時間焼成して、Zr-Ti複合 酸化物からなる担体粉末を調製した。

【0025】そして実施例1と同様にしてPtとBaを 担持し、実施例8の排ガス浄化用触媒を調製した。

(実施例9)四塩化チタンと硝酸ジルコニル及び硝酸イ ットリウムを、モル分率Zr/(T1+Zr)=0. 8、イットリウム (Y) が10モル%となるように攪拌 混合し、中和剤として尿素及び炭酸アンモニウムを用い て、共沈法により沈澱を得た。この沈澱を洗浄し、80 ℃で乾燥し500℃で5時間焼成して、Zr-Ti複合 酸化物からなる担体粉末を調製した。

担持し、実施例9の排ガス浄化用触媒を調製した。

(比較例1) 所定量のアルミナ粉末を所定濃度のジニト ロジアンミン白金水溶液中に浸漬し、5時間攪拌した後 に蒸発乾固させ、大気中にて300℃で3時間焼成して 白金 (Pt) を担持させた。Ptの担持量は、アルミナ 担体100g(1L相当)に対してPtが2gである。

【0027】次に、Ptが担持されたアルミナ担体粉末 を、所定濃度の酢酸パリウム水溶液中に浸漬し、5時間* *攪拌した後に蒸発乾固させ、大気中にて300℃で3時 間焼成してNO、吸蔵材としてのパリウム(Ba)を担 持させた。Baの担持量は、アルミナ担体100g(1 L相当) に対してBaが0.3molである。最後に、 PtとBaが担持されたアルミナ担体粉末を水素気流中 にて500℃で3時間処理し、比較例1の排ガス浄化用 触媒粉末を調製した。

【0028】 (比較例2) TiO2 粉末のみから担体粉 末を調製したこと以外は実施例1と同様にして、比較例 2の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

(比較例3) ZrO2 粉末のみから担体粉末を調製した こと以外は実施例1と同様にして、比較例3の排ガス浄 化用触媒粉末を調製した。

【0029】以上、調製した各触媒の組成をまとめて表 **2に示す。**

(試験・評価) 上記のそれぞれの排ガス浄化用触媒につ いて、初期及び耐久後のNO、浄化性能を試験した。試 験は、常法により粉末からペレット化されたそれぞれの 排ガス浄化用触媒 0.5 gを評価装置に配置し、表 1 に 示すリッチ側のモデル排ガスとリーン側のモデル排ガス 20 を2分毎に交互に繰り返して流速2L/minで流す過 渡域におけるNO。 の初期浄化率を測定した。入りガス 温度は250℃、300℃、350℃の3水準について **測定した。結果を表2に示す。なお、NO、浄化率は、** 次式で定義される。

【0030】NO、浄化率(%)=100×(1-出口 ガス中のNO、濃度)/(入りガス中のNO、濃度) また、それぞれの排ガス浄化用触媒に、入りガス温度6 00℃の条件で、SO₂を400ppm含むリーン側の 【0026】そして実施例1と同様にしてPtとBae 30 モデル排ガスを4分間流し、次いで SO_2 を400ppm含むリッチ側のモデル排ガスを1分間流すのを1サイ クルとして、それを触媒1g当たり15サイクル行う耐 久試験を施した。その後、上記初期浄化率の測定と同様 にして、過渡域における耐久後のNO、浄化率を測定し た。結果を表2に示す。

[0031]

【表 1 】

モデルガス	O ₂	NO ppm	C ₃ H ₀ ppm	CO %	H ₂	N ₂
リーン側	7. 86	570	1170	0. 19	0.045	残部
リッチ饵	0. 25	0	710	1. 07	0. 250	残部

[0032]

【表2】

		担体		友 (モ)	1批)	Zr	担持量		初期NO. 許化率 (%)			耐久後NO、净化率(%)		
		Ti	Zr	Y	A 1	Ti+Zr	Рt	Ва	250 °C	300 °C	350 ℃	250°C	300 ℃	350 °C
	1	0, 8	0,2	_	_	0,2	2	0.3	90	9 1	8 8	6 2	5 1	4 4
	2	0.5	0.5	_	_	0,5	2	0,8	8 8	90	87	6 1	50	4 5
実	8	0,8	0, 2	_	-	0.8	2	0,3	8 7	8 6	8 2	5 4	4 8	4 2
	4	0, 72	0, 18	0.1	-	0, 2	2	0.3	8 9	92	90	6 5	5 6	47
施	5	0.45	0.45	0.1	-	0,5	2	0.8	8 9	92	9 1	63	5 2	4 5
	6	0, 18	0,72	0, 1	-	0.8	2	0, 3	8 5	8 5	8 2	5 9	5 0	4 3
691	7	0, 72	0, 18	0, 1	_	0, 2	2	0.3	9 4	8 5	8 8	65	5 6	47
	8	0. 45	0. 45	0. 1		0,5	2	0, 8	95	9 5	8 9	67	5 7	4 8
	9	0, 18	0,72	0. 1		0, 8	2	0.3	8 8	8 6	8 8	60	5 4	4 6
比	1	_	_	_	1	_	2	0.3	98	9 1	8 9	3 4	27	23
較	2	1			_	0	2	0, 3	8 8	80	8 6	40	3 2	24
<i>6</i> 90	8	_	1		_	1	2	0.3	79	7 2	68	28	22	18

【0033】表2より、各実施例の排ガス浄化用触媒 は、比較例1~3に比べて耐久後のNO. 浄化性能に優 20 モル分率2r/(Ti+2r)が大きくなるほどNO. れていることがわかる。これは、アルミナ担体に比べて Ti-Zr担体が硫黄を吸着しにくいことによるもので ある。また実施例1~3の排ガス浄化用触媒は、比較例 2, 3に比べて初期及び耐久後のNO。浄化率に優れて いるが、これは複合酸化物としたことによる効果であ り、耐熱性及び酸性度が向上したことに起因するもので あると推察される。

【0034】さらに、実施例4~9より、担体にイット リウムをも複合化することで耐久後のNO、浄化率が向 により耐熱性が向上していることが推察される。そして 各実施例どうしの比較より、TiO2 ゾルとZrO2 ゾ

ルから複合担体を調製した場合(実施例1~6)には、 浄化率が低下する傾向があることがわかり、モル分率は 0. 2~0. 5の範囲が特に好ましいこともわかる。ま た共沈法により複合担体を調製した場合(実施例7~ 9) であっても、モル分率は0.2~0.5の範囲が特 に好ましいことがわかる。

[0035]

【発明の効果】すなわち第1発明の排ガス浄化用触媒に よれば、NO、吸蔵材の硫黄被毒が防止されているの で、NOr 浄化性能に優れた耐久性を示す。また第2発 上していることも明らかであり、イットリウムの複合化 30 明の排ガス浄化用触媒によれば、耐熱性が一層高くなる ので耐久性が一層向上する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号 FΙ

技術表示箇所

B 0 1 J 23/63

B 0 1 D 53/36

102 H

B 0 1 J 23/56

301 A

(72)発明者 川合 祐三

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 横田 幸治

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 ▲高▼橋 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 田中 寿幸

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 三好 直人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動 車株式会社内

(72)発明者 鈴木 宏昌

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動 車株式会社内

(72)発明者 小川 修 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動 車株式会社内

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
\square lines or marks on original document
\square REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.